

nenmikroskopie^[7] gewonnen werden. Abbildung 2a zeigt die alternierende Folge von Clusterschichten in einem $\text{In}_{11}\text{Mo}_{40}\text{O}_{62}$ -Kristallbruchstück. Die Dicke der Schichten beträgt 1300 ($(\text{Mo}_6)_4$) bzw. 1580 pm ($(\text{Mo}_6)_5$); die Differenz entspricht gerade der mittleren Kantenlänge eines Mo_6 -Oktaeders (280 pm), und die Summe entspricht der rönt-

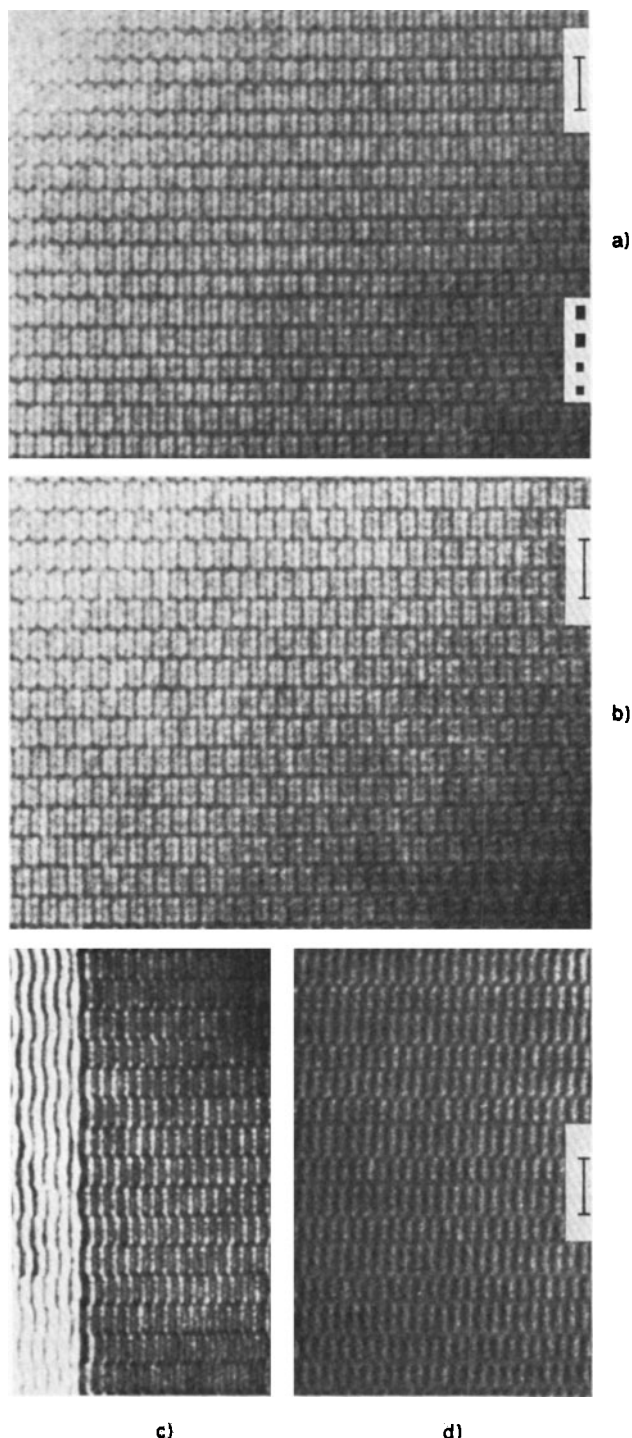


Abb. 2. Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Indiumoxomolybdaten mit Clusterschichten der allgemeinen Zusammensetzung $\text{In}_{n+1}\text{Mo}_{4n+2}\text{O}_{6n+4}$. Richtung und Betrag der a-Achse sind jeweils eingezeichnet; vgl. Text (Primärvergrößerung 440 000fach, 120 kV; Philips EM 400 mit Goniometerstufe HMG; LaB_6 -Elektronenquelle; Computersimulationen der Bildkontraste sind in Bearbeitung). a) $\text{In}_{11}\text{Mo}_{40}\text{O}_{62}$ (h0l); Stapelfehler, die jedoch nicht zur Änderung der Zusammensetzung führen, sind durch schwarze Vierecke (groß für zwei aufeinanderfolgende Schichten mit $(\text{Mo}_6)_5$; klein mit $(\text{Mo}_6)_4$ -Clustern) gekennzeichnet. b, c) $\text{In}_3\text{Mo}_{11}\text{O}_{17}$: Homogene Abfolge von Schichten mit $(\text{Mo}_6)_5$ -Clustern in zwei Blickrichtungen (a-Achse in der Bildebene). d) $\text{In}_3\text{Mo}_{11}\text{O}_{17}$: Modifikation mit alternierender Abfolge von Schichten aus $(\text{Mo}_6)_4$ - und $(\text{Mo}_6)_6$ -Clustern (gleiche Blickrichtung wie c).

genographisch genau bestimmten Gitterkonstante ($a = 2887.8$ pm) von $\text{In}_{11}\text{Mo}_{40}\text{O}_{62}$. Derartige alternierende Schichtfolgen treten in Bereichen von 10^5 pm geordnet auf. In Abbildung 2a wird bewußt ein Ausschnitt wiedergegeben, in dem Stapelfehler zu erkennen sind. Die Variation der Zusammensetzung des Kristalls durch zwei aufeinanderfolgende $\text{In}_5\text{Mo}_{18}\text{O}_{28}$ -Schichten wird durch zwei unmittelbar folgende $\text{In}_6\text{Mo}_{22}\text{O}_{34}$ -Schichten korrigiert. In der gleichen Probe werden Kristallpartien gefunden (Abb. 2b), die über Distanzen von 10^5 pm ausschließlich aus gleichartigen Schichten $\text{In}_6\text{Mo}_{22}\text{O}_{34}$ aufgebaut sind. Die entsprechende neue Verbindung $\text{In}_3\text{Mo}_{11}\text{O}_{17}$ konnte inzwischen als homogene Phase isoliert und röntgenographisch ($a = 3160.8$, $b = 948.9$, $c = 983.9$ pm) charakterisiert werden.

Eine andere Zone des $\text{In}_3\text{Mo}_{11}\text{O}_{17}$ -Bruchstückes ist in Abbildung 2c gezeigt. In Abbildung 2d ist partienweise eine alternierende Stapelung von Schichten mit $(\text{Mo}_6)_4$ - und den neuen $(\text{Mo}_6)_6$ -Clustern zu erkennen, die bei regelmäßiger Abfolge gleichfalls zur Zusammensetzung $\text{In}_3\text{Mo}_{11}\text{O}_{17}$ mit der gleichen Translationsperiode $a = 3160$ pm führt.

Damit deutet sich eine ähnliche Vielfalt oligomerer Cluster mit kantenverknüpften Mo_6 -Oktaedern bei Oxomolybdaten an, wie sie mit flächenverknüpften Mo_6 -Oktaedern bereits bei metallreichen Chalkogeniden bekannt ist^[8]. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, die Länge der Polykationen von Hauptgruppenmetallen zwischen den Clustern über die Länge der Cluster zu bestimmen.

Eingegangen am 12. Juni 1986 [Z 1814]

- [1] A. Simon, *Angew. Chem.* 93 (1981) 23; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1.
- [2] C. C. Torriardi, R. E. McCarley, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 3963.
- [3] R. E. McCarley, K.-H. Lii, P. A. Edwards, L. F. Brough, *J. Solid State Chem.* 57 (1985) 17.
- [4] H. Mattausch, A. Simon, E.-M. Peters, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- [5] A. Simon, H. Mattausch, E.-M. Peters, *Z. Kristallogr.* 174 (1986) 188.
- [6] A. Simon in A. K. Cheetham, P. Day (Hrsg.): *Inorganic Solids*, Oxford University Press, im Druck.
- [7] R. Gruehn, W. Martin, *Angew. Chem.* 92 (1980) 531; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 505.
- [8] R. Chevrel, P. Gougeon, M. Potel, M. Sergent, *J. Solid State Chem.* 57 (1985) 25.

$[\text{La}(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CH}]_3$ – ein homoleptischer Lanthankomplex mit π -allylartig angeordneten Diphosphinomethanid-Liganden**

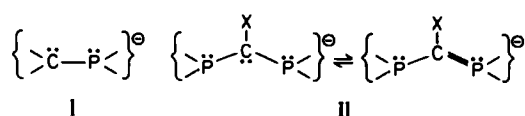
Von Hans H. Karsch*, Armin Appelt und Gerhard Müller*

Analogien zwischen Phosphor- und Kohlenstoffchemie sind bei gesättigten Systemen wohl dokumentiert^[1] und treten auch bei ungesättigten mehr und mehr zutage^[2]. Die Reaktivität beider Elemente in Molekülen mit P-C-Bindungen sollte dann ähnlich sein, wenn beide Elemente isovalenzelektronisch vorliegen, z. B. in Phosphinomethaniden I. Tatsächlich konnten in den vergangenen Jahren viele Beispiele für solche ambidenten Phosphinomethanide gefunden werden, in denen Kohlenstoff und Phos-

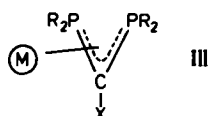
[*] Priv.-Doz. Dr. H. H. Karsch, Dr. A. Appelt, Dr. G. Müller
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] 10. Mitteilung über Komplexe mit Phosphinomethan- und -methanidliganden. – 9. Mitteilung: H. H. Karsch, B. Milewski-Mahrla, J. O. Besenhard, P. K. Stauffert, P. Hofmann, T. A. Albright, *Inorg. Chem.*, im Druck.

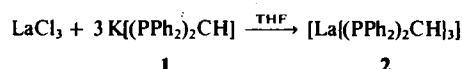
phor um Elektrophile konkurrieren. Dabei ergeben sich durch Variation des Elektrophils sowie Art und Zahl der Carbanionsubstituenten weitreichende Steuerungsmöglichkeiten^[3,4].



Metalle als Elektrophile können dementsprechend von I auf viele Arten koordiniert werden, unter anderem auch unter Bildung mehrkerniger Komplexe. Mit Di- und Triphosphinomethaniden II (X = H, SiMe₃ bzw. PMe₂) sind besonders viele Koordinationsformen möglich^[3,4]. Schon in den ersten Arbeiten^[5] stand die Frage im Mittelpunkt, ob Diphosphinomethanide II (X = H) η³-allylartig π-Komplexe III mit mononuclearen Komplexfragmenten M bilden können. Ein Beispiel für diese Art der Koordination fand man aber bisher nicht. Beim Vergleich von II (X = H) mit Allyl-Liganden ist jedoch zu berücksichtigen, daß II nicht als 4e-, sondern als potentieller 6e-Donor aufzufassen ist. Der Koordination vom Typ III steht die meist ausgeprägte Tendenz von Diphosphinomethaniden entgegen, in mononuclearen Komplexen mit beiden Phosphoratomen M-P-σ-Bindungen einzugehen. Da Lanthanoide und Actinoide kaum Phosphankomplexe bilden^[6], sollte mit ihnen der Koordinationstyp III begünstigt sein.



Tatsächlich konnten wir mit dem Lanthankomplex 2^[7] den ersten Komplex mit einem π-allylartig η³-koordinierten Diphosphinomethanid-Liganden in reiner Form herstellen, indem wir das Kaliumsalz 1 des Liganden mit LaCl₃ umsetzten^[8].



Die Röntgen-Strukturanalyse von 2·Toluol (Abb. 1)^[9] zeigt, daß das La-Atom durch die Diphosphinomethanid-Liganden trigonal-planar koordiniert ist. Die Schwerpunkte der PCP-Ebenen und das La-Atom liegen in einer Ebene (Winkelsumme an La: 360°, Abb. 1b). Die Abstände zwischen dem Zentralatom und den koordinierenden Atomen variieren zwischen 2.790(4) und 3.035(1) Å, wobei die Bindungen zu den C-Atomen geringfügig kürzer sind als die zu den P-Atomen^[10]. Als Folge dieser annähernd gleichen Abstände stehen die Verbindungslinien der Schwerpunkte der Liganden mit dem La-Atom nicht genau senkrecht auf den jeweiligen PCP-Ebenen, sondern bilden mit den Normalen Winkel von 16,9, 6,5 und 17,0°. Von den möglichen, sich in der relativen Orientierung der Liganden unterscheidenden Konformeren liegt in 2·Toluol das vor, bei dem die Liganden zahnradartig um das Zentralatom angeordnet sind. Die Orientierung der Phenylsubstituenten deutet an, daß die freien Elektronenpaare der P-Atome nicht optimal in Richtung des La-Atoms weisen. Wie aus Abbildung 1b ersichtlich ist, würde aber die für eine bessere Ausrichtung der Elektronenpaare erforderliche weitere Drehung um die HC-P-Bindungen zu einer zunehmenden Annäherung der „axialen“ Phenylsubstituenten führen.

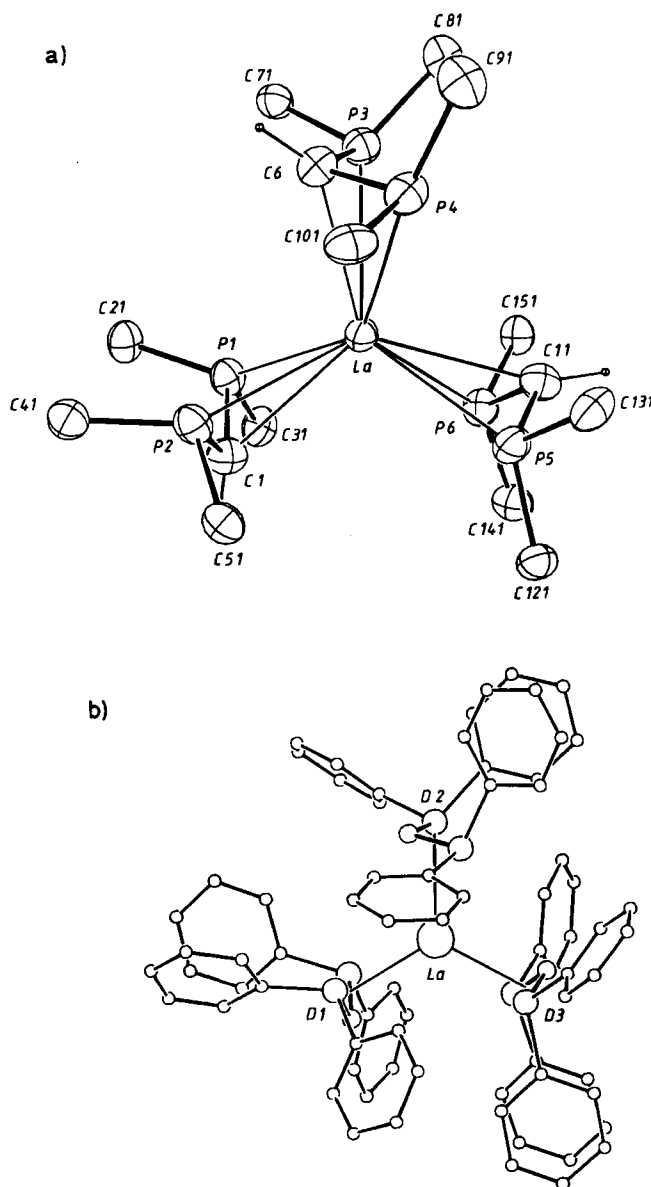
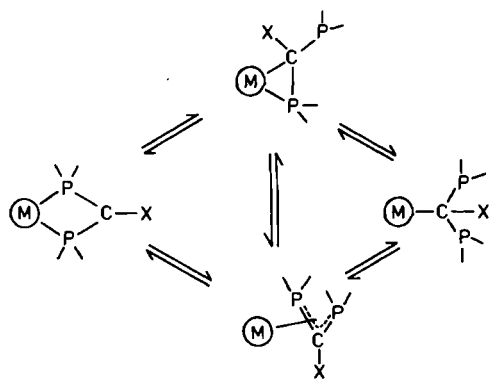


Abb. 1. a) Struktur von 2 im Kristall (ORTEP-Zeichnung, Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit, H-Atome mit willkürlichem Radius, von den Phenylringen sind nur die *ipso*-C-Atome gezeichnet). Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: La-P1 2.955(1), La-P2 2.999(1), La-P3 2.965(1), La-P4 3.035(1), La-P5 2.940(1), La-P6 3.013(1), La-C1 2.890(5), La-C6 2.790(4), La-C11 2.908(5), C1-P1 1.771(5), C1-P2 1.768(5), C6-P3 1.778(5), C6-P4 1.764(5), C11-P5 1.769(5), C11-P6 1.780(5); P1-C1-P2 115.9(3), P3-C6-P4 111.2(3), P5-C11-P6 113.9(3). b) Konformation der Phenylringe in 2 (ORTEP-Zeichnung, Atome mit willkürlichen Radien). D1, D2, D3 sind die Schwerpunkte der PCP-Ebenen. Die Phenylringe unterscheiden sich in ihrer Lage relativ zu den PCP-Ebenen („axial“, „äquatorial“) wobei die äquatorialen *i*-C-Atome 0.02–0.39 Å, die axialen 1.42–1.71 Å von diesen Ebenen entfernt sind. Die jeweiligen C-P-C(Phenyl) und La-P-C(Phenyl)-Winkel unterscheiden sich deutlich. Die La-Phenyl-Abstände sind größer als 3.85 Å.

Die Struktur von 2 ist mit einem mehr ionischen Charakter der Bindungen, wie er für Organolanthanoid- und -actinoid-Komplexe gefordert wird^[11], in Einklang. Auch das ³¹P-NMR-Spektrum in Benzol stützt diese Betrachtungsweise: Die chemischen Verschiebungen der P-Atome des Diphosphinomethanids sind in 1^[8] und 2 nahezu identisch.

Der in 2 vorliegende Koordinationstyp III schließt eine Lücke im Koordinationsverhalten von Di- und Triphosphinomethaniden, so daß das häufig zu beobachtende



Schema 1.

fluktuierende Verhalten dieser Liganden in Komplexen mit Haupt- oder Nebengruppenmetallen^[3b,c,4a,b] besser zu verstehen ist (siehe Schema 1).

Eingegangen am 2. Juni,
veränderte Fassung am 30. Juni 1986 [Z 1799]

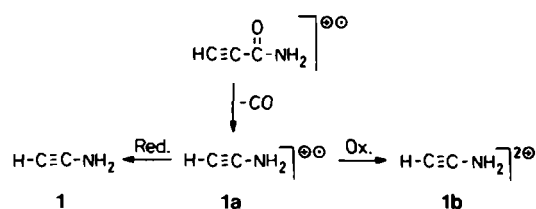
- [1] M. Baudler, *Angew. Chem.* 94 (1982) 520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 492.
- [2] Siehe H. H. Karsch, H.-U. Reisacher, B. Huber, G. Müller, W. Malisch, K. Jörg, *Angew. Chem.* 98 (1986) 468; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 455.
- [3] Verbindungen mit elektrophilen Hauptgruppenelementen: a) H. H. Karsch, L. Weber, D. Wewers, R. Boese, G. Müller, *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 1518, zit. Lit.; b) H. H. Karsch, A. Appelt, G. Müller, *Organometallics*, im Druck, zit. Lit.; c) H. H. Karsch, A. Appelt, J. Riede, G. Müller, *ibid.*, im Druck, zit. Lit.
- [4] Verbindungen mit elektrophilen Übergangsmetallzentren: a) H. H. Karsch, *Chem. Ber.* 117 (1984) 783, zit. Lit.; b) H. H. Karsch, G. Müller, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* 273 (1984) 195, zit. Lit.
- [5] a) K. Issleib, H. P. Abicht, *J. Prakt. Chem.* 312 (1970) 456; b) K. Issleib, H. P. Abicht, H. Winkelmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 388 (1972) 89.
- [6] Es gibt nur wenige Beispiele für Phosphanlanthanoidkomplexe: a) Übersicht: H. Schumann, *Angew. Chem.* 96 (1984) 475; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 474, zit. Lit.; neueste Arbeit: *ibid.* 98 (1986) 726 bzw. 25 (1986) 718; b) M. N. Bochkarev, G. S. Kalinina, L. N. Bochkarev, *Russ. Chem. Rev. Engl. Transl.* 54 (1985) 802, zit. Lit.
- [7] Arbeitsvorschrift: 1.56 g (3.70 mmol) **1** in 40 mL Tetrahydrofuran (THF) werden zu 303 mg (1.23 mmol) LaCl_3 gegeben. Die Suspension wird 3 d bei 25°C gerührt. Anschließend wird die Lösung filtriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 30 mL Toluol aufgenommen und die Lösung erneut filtriert. Beim langsamen Einengen der Lösung bilden sich gelbe Kristalle. Zusammen mit dem aus der Mutterlauge erhaltenen gelben Feststoff isoliert man 1.36 g (86%) **2**; Zers. > 150°C; ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.84$ (s).
- [8] H. H. Karsch, A. Appelt, unveröffentlicht; ^{31}P -NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}$): $\delta = -2.85$ (s).
- [9] Kristallstrukturdaten von $2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$: triklin, Raumgruppe $\bar{P}1$, $a = 12.368(2)$, $b = 13.749(1)$, $c = 21.748(2)$ Å, $\alpha = 89.26(1)$, $\beta = 95.24(1)$, $\gamma = 109.08(1)^\circ$; $V = 3479.9$ Å³; $\rho_{\text{ber}} = 1.318$ g/cm³ für $Z = 2$ bei 22°C, $F(000) = 1420$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 7.9$ cm⁻¹; 10871 unabhängige Reflexe, davon 8071 beobachtet mit $I \geq 2.0\sigma(I)$, Lp, aber keine Absorptionskorrektur [($\theta - 2\theta$)-Scan, $\Delta\omega = 0.9 + 0.35 \tan\theta$, ($\sin\theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.571$, $\pm h$, $\pm k$, $\pm l$, $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71069$ Å, Graphit-Monochromator, Enraf-Nonius-CAD4]. Lösung durch Patterson-Methoden (SHELXS-86), Verfeinerung nach der Blockdiagonal-Methode, $R = 0.035$, $R_w = 0.046$, $w = 1/\sigma^2(F_o)$ (anisotrop, H konstant, 802 verfeinerte Parameter, GBDL). $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.52$ e/Å³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51950, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] Die Positionen der (lokalisierten) Methanid-H-Atome (Abb. 1a) deuten auf eine pyramidale Umgebung der carbanionoiden Zentren hin. Da für die H-Atome keine Verfeinerung durchgeführt wurde, ist ihre Lage allerdings relativ ungenau. Bemerkenswerterweise sind jedoch alle drei H-Atome vom La-Atom weggeneigt.
- [11] K. N. Raymond, C. W. Eigenbrot, Jr., *Acc. Chem. Res.* 13 (1980) 276.

Massenspektrometrischer Nachweis von Aminoacetylen sowie seinem Mono- und Dikation**

Von Ben van Baar, Wolfram Koch, Carlito Lebrilla, John K. Terlouw, Thomas Weiske und Helmut Schwarz*

Professor Ferdinand Bohlmann zum 65. Geburtstag gewidmet

Mehr als 20% aller im interstellaren Raum identifizierten organischen Moleküle enthalten entweder eine Amino-funktion oder eine CC-Dreifachbindung^[1]. Das einfachste Molekül, in dem beide Komponenten vereinigt sind, ist Aminoacetylen (Ethinylamin) **1**. Nach ab-initio-Berechnungen der $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ -Hyperfläche^[2] sollte **1**, das bisher noch nicht erzeugt und charakterisiert werden konnte, zumindest in der Gasphase stabil sein^[2c]. In Anlehnung an die von uns kürzlich durchgeführte Herstellung des Neutralmoleküls, Radikalkations und Dikations von Hydroxyacetylen^[3] gelang es uns jetzt, **1**, sein Mono- und sein Dikation (**1a** bzw. **1b**) im Massenspektrometer zu erzeugen.



Schema 1.

Decarbonylierung von $\text{HC}\equiv\text{CCONH}_2^{\oplus}$ (erzeugt durch 70 eV-Elektronenstoßionisation) führt zu einem $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}^{\oplus}$ -Ion, das unter den Bedingungen der Tandem-Massenspektrometrie^[4] bei Stoßaktivierung (CA)^[5] ein Massenspektrum^[6] liefert, das sich von den Spektren aller bisher bekannten $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}^{\oplus}$ -Ionen^[7] wie $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{NH}^{\oplus}$, $\text{H}_3\text{CCN}^{\oplus}$, $\text{H}_3\text{CNC}^{\oplus}$ und $\text{H}_2\text{C}=\text{N}=\text{CH}^{\oplus}$ unter anderem durch ein intensitätsschwaches, jedoch für den Strukturvorschlag **1a** charakteristisches Signal bei m/z 16 (NH_2^{\oplus}) unterscheidet (Abb. 1). Bei der durch Decarbonylierung von $\text{HC}\equiv\text{CCOND}^{\oplus}$ erzeugten $\text{C}_2\text{HD}_2\text{N}^{\oplus}$ -Spezies beobachtet man eine Verschiebung zu m/z 18 ($\text{NH}_2^{\oplus} \rightarrow \text{ND}^{\oplus}$), in Einklang mit der Annahme einer stabilen Spezies **1a**, die analog zu $\text{HC}\equiv\text{COH}^{\oplus[3]}$ durch signifikante Barrieren an einer unimolekularen Isomerisierung gehindert wird. Neutralisierung von **1a** mit Xe, gefolgt von Reionisierung („Neutralization Reionization Mass Spectrometry“ NRMS^[8]) liefert ein CA-Spektrum, das *identisch* ist mit dem von **1a**. Hieraus muß geschlossen werden, daß bei der Neutralisierung von **1a** das lang gesuchte Aminoacetylen **1** entsteht; Isomerisierung zu thermodynamisch stabileren $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ -Spezies findet offensichtlich nicht statt. **1a** kann durch „charge stripping“^[9] zu einem Dikation $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}^{2\oplus}$ „oxidiert“ werden, als dessen Struktur wir **1b** annehmen (analog zu $\text{HC}\equiv\text{COH}^{\oplus} \rightarrow \text{HC}\equiv\text{COH}^{2\oplus[3]}$).

[*] Prof. Dr. H. Schwarz, Dr. W. Koch, Dr. C. Lebrilla, Dr. T. Weiske
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Dr. J. K. Terlouw, B. van Baar
Analytical Chemistry Laboratory, University of Utrecht
Croeseestraat 77A, NL-3522 AD Utrecht (Niederlande)

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Rechenzentrum wie auch der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin gefördert. C. L. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung und J. K. T. dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für ein Stipendium. H. S. dankt Professor Albert Eschenmoser, Zürich, für anregende Diskussionen.